TS	Chimie	Histoire d'eau	Exercice résolu

Enoncé

L'aquariophilie[1] est une passion qui touche de plus en plus d'amateurs mais aussi de néophytes. De nombreux facteurs peuvent contribuer à un déséquilibre dangereux pour la vie et la santé des poissons et il est donc nécessaire de contrôler régulièrement la qualité de l'eau.
Au moins une fois par semaine, le pH de l'eau est la première grandeur qu'il faut mesurer et ajuster éventuellement. En effet, certains poissons ne peuvent évoluer que dans un milieu acide (c'est le cas des poissons d'Amazonie comme les Néons ou les Tétras), d'autres dans un milieu basique (c'est le cas des poissons d'Amérique Centrale comme les Platy et les Molly). Aucun de ces poissons ne tolère une trop forte teneur en ions ammonium (NH_4^+) ou en ions nitrite (NO_2^-) : le cycle de l'azote doit donc être surveillé en évitant soigneusement la surpopulation de l'aquarium et l'excès de nourriture.

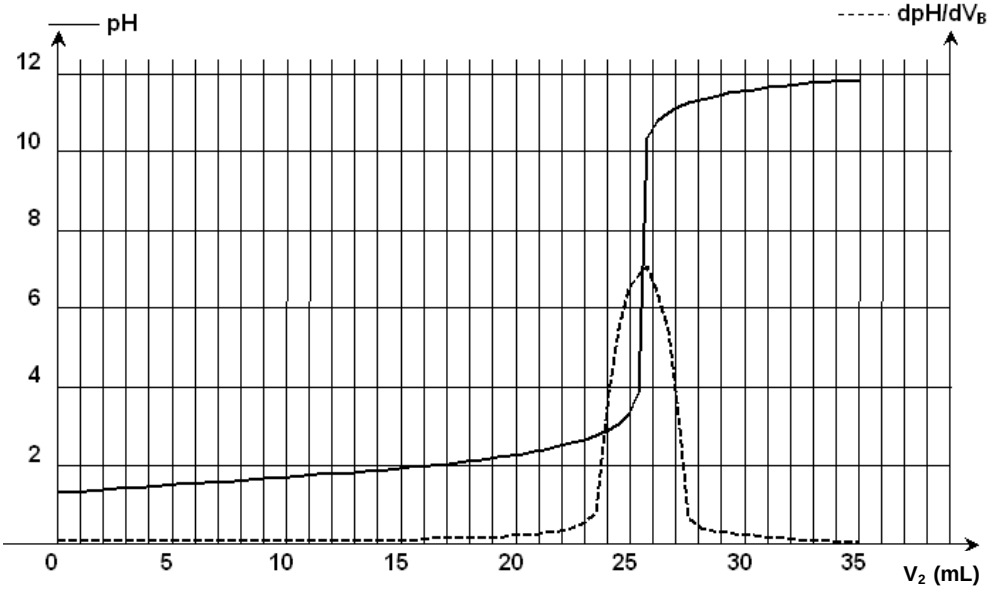
D'après "Poissons et aquariums" - Édition Larousse

Le but de l'exercice est de préciser certains points du texte précédent. On étudie d'abord un produit commercial utilisé pour diminuer le pH de l'eau de l'aquarium. On s'intéresse ensuite à la formation des ions ammonium. Les deux parties sont indépendantes.

Indications pour les calculs : log 5,0 = 0,70 et $1,0 \times 10^{6,4} = 2,5 \times 10^6$

I. Première partie : étude d'une solution commerciale destinée à diminuer le pH

Sur l'étiquette du produit, on peut lire que la solution commerciale S_0 est constituée d'acide chlorhydrique ($H_3O^+_{(aq)}$ + $Cl^-_{(aq)}$) mais aucune concentration n'est indiquée. On cherche à déterminer cette concentration c_0 en faisant un titrage pH-métrique.
Pour cela on dilue 50 fois la solution commerciale pour obtenir une solution S_1. On procède ensuite au titrage d'un volume V_1 = 20,0 mL de la solution diluée à l'aide d'une solution S_2 d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$) de concentration molaire en soluté apporté $c_2 = 4,0 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1}. On obtient la courbe ci-dessous (sur cette courbe, on a également fait apparaître la courbe représentant la dérivée du pH en fonction du volume de soude versé).



[1] : l'aquariophilie est le loisir qui consiste à s'occuper d'animaux et de plantes aquatiques dans un aquarium.

1. L'acide chlorhydrique est une solution qui s'obtient par dissolution du chlorure d'hydrogène $HCl_{(g)}$ dans l'eau. Cette transformation étant totale, expliquer pourquoi la concentration molaire c_0 en soluté apporté dans la solution commerciale est égale à la concentration effective $[H_3O^+]$ des ions oxonium en solution.

2. *a)* Écrire l'équation de la réaction support du titrage.
b) Définir l'équivalence.
c) En déduire la valeur de la concentration molaire c_1 de soluté apporté dans la solution S_1.
d) Montrer que la concentration molaire c_0 en soluté apporté dans la solution commerciale est voisine de 2,5 $mol.L^{-1}$ (cette valeur sera utilisée dans la suite de l'exercice).

3. On désire diminuer le pH de l'eau de l'aquarium et l'amener à une valeur proche de 6 alors qu'il était initialement égal à 7. Sur le mode d'emploi du fabricant on peut lire qu'il faut verser, en une fois, un volume V_0 =20 mL de la solution commerciale dans un volume V = 100 L d'eau. Pour simplifier le calcul, on considérera que le volume final reste égal à 100 L.

Quelle serait la valeur du pH final de l'eau de l'aquarium s'il n'y avait qu'une simple dilution des ions oxonium ?

4. L'eau étant toujours plus ou moins calcaire, elle contient des ions hydrogénocarbonate ($HCO_3^-{}_{(aq)}$) dont il faut tenir compte. Les ions oxonium introduits vont, en effet, réagir avec les ions hydrogénocarbonate. L'équation associée à la réaction considérée est la suivante :

$$HCO_3^-{}_{(aq)} + H_3O^+{}_{(aq)} = CO_{2(aq)} + 2\ H_2O \quad (1)$$

a) Donner l'expression de la constante d'équilibre K_1 associée à l'équation de la réaction (1).
b) Exprimer cette constante d'équilibre en fonction de la constante d'acidité K_A du couple $CO_2(aq), H_2O / HCO_3^-(aq)$.
c) Déterminer la valeur numérique de cette constante d'équilibre ($K_A = 1,0 \times 10^{-6,4}$)

5. L'eau utilisée pour l'aquarium est très calcaire. Dans cette eau, les concentrations molaires initiales des espèces mises en jeu dans la réaction (1) sont telles que le quotient de réaction initial de cette réaction vaut : $Q_{r,i} = 5,0$.
a) En utilisant le critère d'évolution spontanée, montrer que des ions H_3O^+ sont consommés si l'eau est calcaire.
b) Le pH final sera-t-il supérieur, égal ou inférieur au pH calculé à la question 3 ?
c) Dans la notice du fabricant on trouve la phrase suivante : « *Assurez-vous par des tests réguliers que votre eau est suffisamment calcaire car sinon il pourrait y avoir des risques de chutes acides* ». Expliquer cette mise en garde.

II. Deuxième partie : étude de la formation des ions ammonium

L'urée, de formule $(NH_2)_2CO$, est un polluant de l'aquarium. Elle est contenue dans les déjections de certains poissons et conduit, au cours d'une réaction lente, à la formation d'ions ammonium NH_4^+ et d'ions cyanate OCN^- selon l'équation : $(NH_2)_2CO_{(aq)} = NH_4^+{}_{(aq)} + OCN^-{}_{(aq)}$ (2)
L'étude de la cinétique de cette réaction (2) peut être réalisée par conductimétrie. Pour cela on prépare un volume V = 100,0 mL d'une solution d'urée, de concentration molaire en soluté apporté égale à c = 0,020 $mol.L^{-1}$, et on suit sa décomposition en la maintenant dans un bain marie à 45 °C. À différentes dates, on mesure la conductivité de la solution (on ne tient pas compte de la réaction d'autoprotolyse de l'eau).

1. Montrer que la concentration de la solution en ions ammonium peut être déterminée à partir de la mesure de la conductivité de la solution, les conductivités molaires ioniques étant connues.

2. *a)* Compléter littéralement, en annexe 1, le tableau descriptif de l'évolution du système
b) En déduire la relation entre la concentration en ions ammonium en solution et l'avancement x de la réaction.
c) Calculer l'avancement maximal x_{max}.

3. Le graphe donnant l'évolution de l''avancement de la réaction (2) en fonction du temps est donné en annexe 2. En déduire le taux d'avancement τ_{110} de la réaction à la date t = 110 min.

4. *a)* Donner l'expression de la vitesse volumique v(t) de réaction en fonction de l'avancement x de la réaction et du volume V de la solution.
b) En utilisant le graphe en annexe 2, décrire l'évolution de cette vitesse.

5. En poursuivant l'expérience pendant une durée suffisante, on obtient une concentration finale : $[NH_4^+]_f = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1} . Déterminer le taux d'avancement final τ de cette transformation et conclure.

6. Définir puis déterminer graphiquement le temps $t_{1/2}$ de demi-réaction.
7. Dans l'aquarium, la valeur de la température est seulement de 27°C. Sans justifier, tracer, sur le graphe en annexe 2, l'allure de la courbe précédente à cette température.

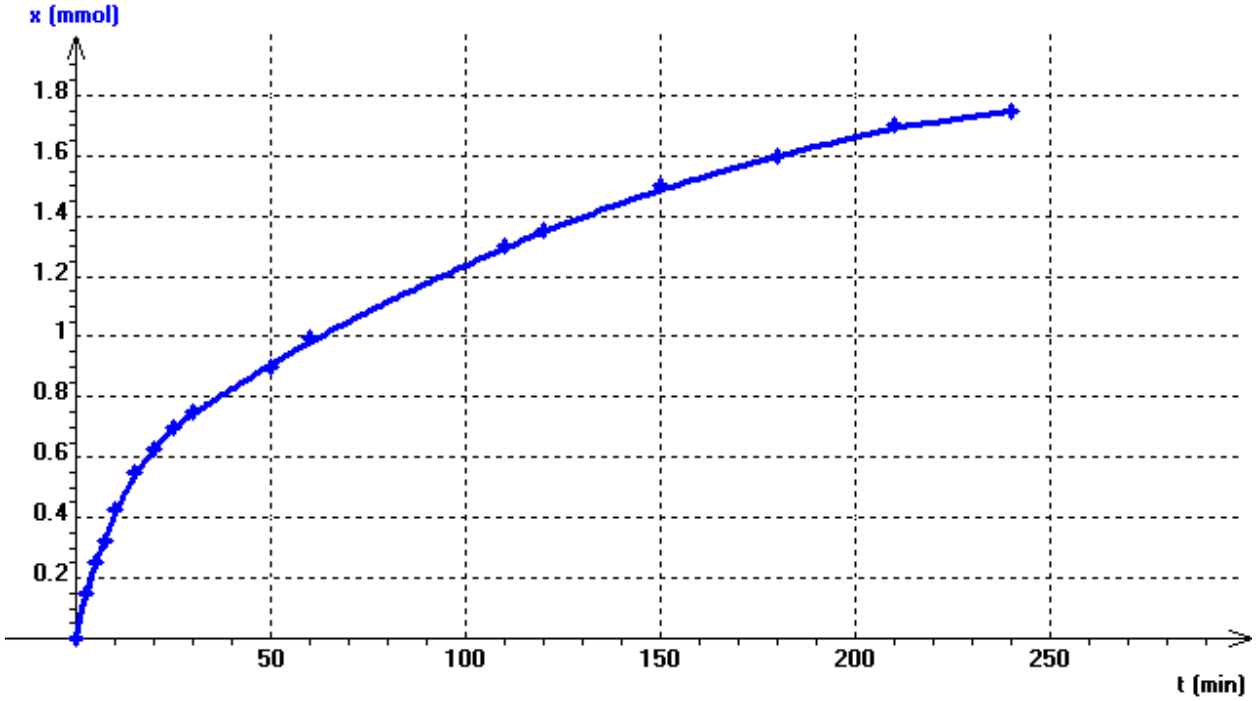
8. Les ions ammonium finissent par se transformer en ions nitrate dont l'accumulation risque de compromettre la vie des poissons. Ces derniers ions constituent un aliment essentiel pour les plantes vertes de l'aquarium. Expliquer pourquoi, dans les livres d'aquariophilie, on dit que l'aquarium doit être « *bien planté* ».

Annexe

Annexe n°1

État	Avancement (mol)	Quantités de matière		
		$(NH_2)_2CO_{(aq)}$	$NH_4^+{}_{(aq)}$	$OCN^-{}_{(aq)}$
État initial	x =			
État en cours d'évolution	x			
État final (en supposant la transformation totale)	x_{max} =			

Annexe n°2



Corrigé

I. Première partie : étude d'une solution commerciale destinée à diminuer le pH

1. L'acide chlorhydrique est une solution qui s'obtient par dissolution du chlorure d'hydrogène $HCl_{(g)}$ dans l'eau. Cette transformation étant totale, expliquer pourquoi la concentration molaire c_0 en soluté apporté dans la solution commerciale est égale à la concentration effective $[H_3O^+]$ des ions oxonium en solution.

L'équation de la réaction de dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau s'écrit :

$HCl_{(g)} + H_2O = H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

Puisque la réaction est totale, la concentration en soluté apporté est égale à la concentration effective en ions oxonium : $[H_3O^+] = c_0$

2. a) Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

$H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = 2\ H_2O$

b) Définir l'équivalence.

A l'équivalence, la quantité d'ions hydroxyde apportés par la solution titrante est égale à la quantité d'ions oxonium initialement présents : $n(HO^-)_E = n(H_3O^+)_0$

c) En déduire la valeur de la concentration molaire c_1 de soluté apporté dans la solution S_1.

$c_2.V_E = c_1.V_1$ => $\boxed{c_1 = \dfrac{c_2.V_E}{V_1}}$

avec V_E = 25,5 mL (abscisse du maximum de la courbe représentative de la fonction $V_2 \rightarrow \dfrac{dpH}{dV_2}(V_2)$)

Soit : $\mathbf{c_1 = \dfrac{4,0 \times 10^{-2} \times 25,5}{20,0} = 5,1 \times 10^{-2}\ mol.L^{-1}}$

d) Montrer que la concentration molaire c_0 en soluté apporté dans la solution commerciale est voisine de 2,5 $mol.L^{-1}$ (cette valeur sera utilisée dans la suite de l'exercice).

$\boxed{c_0 = 50.c_1}$ soit : $\mathbf{c_0 = 50 \times 5,1 \times 10^{-2} = 2,6\ mol.L^{-1}}$ … ce qui répond à la question posée.

3. Quelle serait la valeur du pH final de l'eau de l'aquarium s'il n'y avait qu'une simple dilution des ions oxonium ?

La dilution ne change pas les quantités de matière : $c_0.V_0 = [H_3O^+]_{aqua}.V$ => $[H_3O^+]_{aqua} = \dfrac{c_0.V_0}{V}$

=> $pH_{aqua} = -\log [H_3O^+]_{aqua}$ et $\boxed{pH_{aqua} = -\log\left(\dfrac{c_0.V_0}{V}\right)}$

Soit : $\mathbf{pH_{aqua}} = -\log \dfrac{2,5 \times 20 \times 10^{-3}}{100} = -\log 5,0 - \log 1,0 \times 10^{-4} = -0,70 + 4,0 = \mathbf{3,3}$

4. a) Donner l'expression de la constante d'équilibre K_1 associée à l'équation de la réaction (1).

$$\boxed{K_1 = \frac{[CO_2]_{éq}}{[HCO_3^-]_{éq}.[H_3O^+]_{éq}}}$$

b) Exprimer cette constante d'équilibre en fonction de la constante d'acidité K_A du couple CO_2(aq), H_2O / HCO_3^- (aq).

$$K_A = \frac{[HCO_3^-]_{éq}.[H_3O^+]_{éq}}{[CO_2]_{éq}} \Rightarrow \boxed{K_1 = \frac{1}{K_A}}$$

c) Déterminer la valeur numérique de cette constante d'équilibre ($K_A = 1,0 \times 10^{-6,4}$)

$$\mathbf{K_1 = \frac{1}{1,0 \times 10^{-6,4}} = 2,5 \times 10^6}$$

5. a) En utilisant le critère d'évolution spontanée, montrer que des ions H_3O^+ sont consommés si l'eau est calcaire.

$Q_{r,i} < K_1$: le système évolue dans le sens direct de l'équation (1) et des ions oxonium sont consommés.

b) Le pH final sera-t-il supérieur, égal ou inférieur au pH calculé à la question 3 ?

Si la concentration en ions oxonium diminue, le pH va augmenter.

c) Dans la notice du fabricant on trouve la phrase suivante : « Assurez-vous par des tests réguliers que votre eau est suffisamment calcaire car sinon il pourrait y avoir des risques de chutes acides ». Expliquer cette mise en garde.

Si l'eau est peu calcaire, elle contient peu d'ions hydrogénocarbonate. Une trop faible partie des ions oxonium apportés par la solution commerciale sera alors consommée et l'eau sera trop acide.

II. Deuxième partie : étude de la formation des ions ammonium

1. Montrer que la concentration de la solution en ions ammonium peut être déterminée à partir de la mesure de la conductivité de la solution, les conductivités molaires ioniques étant connues.

$\sigma = \lambda(NH_4^+).[NH_4^+]_{éq} + \lambda(OCN^-).[OCN^-]_{éq}$

D'après les coefficients stoechiométriques de l'équation (2) : $[NH_4^+]_{éq} = [OCN^-]_{éq}$

$\Rightarrow \sigma = [NH_4^+]_{éq}.(\lambda(NH_4^+) + \lambda(OCN^-))$ et $\boxed{[NH_4^+]_{éq} = \dfrac{\sigma}{\lambda(NH_4^+) + \lambda(OCN^-)}}$

2. a) Compléter littéralement, en annexe 1, le tableau descriptif de l'évolution du système.

État	Avancement (mol)	Quantités de matière		
		$(NH_2)_2CO_{(aq)}$	$NH_4^+{}_{(aq)}$	$OCN^-{}_{(aq)}$
État initial	x = 0	c.V	0	0
État en cours d'évolution	x	c.V - x	x	x
État final (en supposant la transformation totale)	x_{max} =c.V	c.V - x_{max} = 0	x_{max} = c.V	x_{max} = c.V

b) En déduire la relation entre la concentration en ions ammonium en solution et l'avancement x de la réaction.

A chaque instant : $n(NH_4^+) = x \Rightarrow [NH_4^+] = \dfrac{n(NH_4^+)}{V}$ et $\boxed{[NH_4^+] = \dfrac{x}{V}}$

c) Calculer l'avancement maximal x_{max}.

Si la réaction est totale : $c.V - x_{max} = 0 \Rightarrow \boxed{x_{max} = c.V}$

Soit : $\mathbf{x_{max} = 2,0 \times 10^{-2} \times 100,0 \times 10^{-3} = 2,0 \times 10^{-3}\ mol}$

3. Le graphe donnant l'évolution de l''avancement de la réaction (2) en fonction du temps est donné en annexe 2. En déduire le taux d'avancement τ_{110} de la réaction à la date t = 110 min.

A l'instant de date t = 110 min, le taux d'avancement de la réaction est donné par $\boxed{\tau_{110} = \dfrac{x_{110}}{x_{max}}}$

Par lecture graphique : $x_{110} = 1,3 \times 10^{-3}$ mol $\Rightarrow \tau_{110} = \dfrac{1,3 \times 10^{-3}}{2,0 \times 10^{-3}} = \mathbf{0,65}$

4. a) Donner l'expression de la vitesse volumique v(t) de réaction en fonction de l'avancement x de la réaction et du volume V de la solution.

$\boxed{v(t) = \dfrac{1}{V}.\left(\dfrac{dx}{dt}\right)}$

b) En utilisant le graphe en annexe 2, décrire l'évolution de cette vitesse.

V étant une constante positive, la vitesse volumique de réaction évolue comme la dérivée de l'avancement par rapport au temps. Ce terme étant égal à chaque instant au coefficient directeur de la tangente à la courbe représentative de la fonction t → x(t), on constate qu'il diminue au cours du temps : la vitesse volumique de réaction diminue au cours du temps.

5. En poursuivant l'expérience pendant une durée suffisante, on obtient une concentration finale : $[NH_4^+]_f$ = 2,0 x 10^{-2} mol.L^{-1} . Déterminer le taux d'avancement final τ de cette transformation et conclure.

Le taux d'avancement final est donné par : $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$ => $\tau = \frac{[NH_4^+]_f.V}{c.V}$ et $\boxed{\tau = \frac{[NH_4^+]_f}{c}}$

Soit : $\tau = \frac{2,0 \times 10^{-2}}{2,0 \times 10^{-2}}$ = **1,0** …on en conclut que cette transformation est totale.

6. Définir puis déterminer graphiquement le temps $t_{1/2}$ de demi-réaction.

Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour que l'avancement de la réaction atteigne la moitié de sa valeur finale.

$x_{1/2} = \frac{x_f}{2} = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{2,0 \times 10^{-3}}{2}$ = 1,0 x 10^{-3} mol. Par détermination graphique, on trouve :

$t_{1/2}$ = 62 min

7. Dans l'aquarium, la valeur de la température est seulement de 27°C. Sans justifier, tracer, sur le graphe en annexe 2, l'allure de la courbe précédente à cette température.

Justification (non demandée) : la température étant un facteur cinétique, le temps de demi-réaction à 27°C sera plus grand qu'à 45°C et l'avancement final sera atteint plus lentement.

La courbe à 27°C est donc sous la courbe à 45°C et le coefficient directeur de la tangente à l'origine est plus petit.

8. Les ions ammonium finissent par se transformer en ions nitrate dont l'accumulation risque de compromettre la vie des poissons. Ces derniers ions constituent un aliment essentiel pour les plantes vertes de l'aquarium. Expliquer pourquoi, dans les livres d'aquariophilie, on dit que l'aquarium doit être « bien planté ».

L'aquarium doit être « bien planté » de sorte que les plantes vertes consomment les ions nitrate pour qu'ils ne s'accumulent pas dans l'aquarium ce qui risquerait de compromettre la vie des poissons.